



PCT/EP2004/050503
19 APR 2004

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

REC'D 24 MAY 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 13.2. FEB. 2004

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione dei brevetti

H. J. e c c e

Patentgesuch Nr. 2003 0697/03

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Beschleunigersysteme für die Niedrigtemperaturhärtung.

Patentbewerber:
Vantico AG
Klybeckstrasse 200
4057 Basel

Vertreter:
Solvias AG Patente, WKL-402.4.26
Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 16.04.2003

Voraussichtliche Klassen: C08G

Unveränderliches Exemplar

Exemplaire invariable

Esemplare immutabile

EP 0 761 709 A

P2073CH00

Beschleunigersysteme für die Niedrigtemperaturhärtung

Die Erfindung betrifft neue Mannichbasen auf Basis von modifizierten 1-Imidazolylmethyl-substituierten-2-naphthol-Verbindungen sowie ihre Verwendung als Beschleuniger für Epoxidharzsysteme, die hohe ILS-Werte in Laminaten ermöglichen, insbesondere für das Imprägnieren nach dem „Wet Lay up“- und anderen Imprägnierverfahren. Die beschriebenen Beschleuniger sind ausserdem für Sinterpulver-Vergussharz- und Pressmassenanwendungen geeignet, die bei Temperaturen unter 200°C, insbesondere im Temperaturbereich 150°C bis 180°C durchgeführt werden.

Die Verbindung 1-Imidazolylmethyl-2-naphthol und andere Imidazolkatalysatoren und Beschleuniger im Zusammenhang mit Epoxidharzen sind bekannt.

Die üblicherweise verwendeten Imidazole wie Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methyl-imidazole oder auch 2-Phenylimidazole liefern jedoch in vielen Epoxidharzformulierungen zu kurze Lagerstabilitäten von Prepregs bei Raumtemperatur, wenn sie in Prepregformulierungen eingesetzt wurden.

In der Vergangenheit versuchte man dieses Problem zu lösen, indem man die Reaktivität der Imidazole durch Salzbildung mit organischen oder anorganischen Säuren zu vermindern suchte, siehe z.B. US 3,356,645 und US 5,001,212. In diesen Fällen erreichte man Verbesserungen der Standzeiten, die in vielen Anwendungen jedoch nicht ausreichend waren.

Ein weiteres Konzept zur Erhöhung der Standzeiten stellt die Bildung von Imidazolkomplexen durch Reaktion von Imidazolen mit Metallsalzen dar, siehe z.B. US 4,101,514 und US 4,487,914. In der Regel wird die so erreichbare Verbesserung der Standzeiten durch ein Erhöhen der Verarbeitungstemperaturen erkauft. Darüber hinaus verursachen die im gehärteten Epoxidharzsystem vorliegenden Metallkomplexe eine Verschlechterung der dielektrischen Werte sowie eine Erhöhung der Wasseraufnahme. Die Wasseraufnahme sollte sich jedoch in vielen Anwendungen nicht wesentlich verändern, da sonst die Glassübergangstemperatur abgesenkt werden kann, was zu einer beträchtlichen Veränderung der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften des imprägnierten Bauteils führen kann.

Die EP 0 761 709A beschreibt 1-Imidazolylmethyl-substituierte-2-naphthol-Verbindungen als Katalysatoren, die es ermöglichen, die in den o.g. Zitaten beschriebenen Nachteile im we-

sentlichen zu umgehen. Es handelt sich um stabile Mannich-Basen, die in Epoxidharzsystemen zu einer markant verbesserten Standzeit des Gesamtsystems bei Raumtemperatur führen. Eine Formulierung, die einen derartigen Katalysator enthält, kann im Temperaturbereich zwischen 110°C bis 150°C schnell gehärtet werden. Derartige Materialien zeigen gute mechanische Eigenschaften bei relativ hohen Glasübergangsbereichen. Prepregs, die derartige Katalysatoren enthalten, können problemlos bis zu 16 Tagen bei Raumtemperatur gelagert werden und zu Laminaten verarbeitet werden.

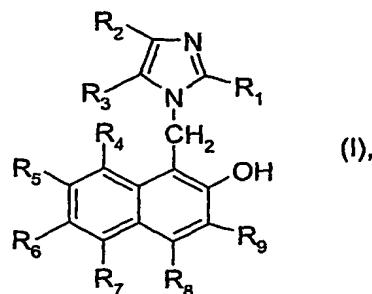
Zur Herstellung grossflächiger und kostengünstiger Bauteile haben sich unter anderem das "Wet-Lay-up"-Verfahren sowie andere Imprägnierverfahren bewährt. Aus Kostengründen sind Temperaturen während des Imprägnievorganges von kleiner 100°C anzustreben. Aus Gründen der vereinfachten Handhabung sollten die auf diese Weise gefertigten Halbzeuge (Prepregs) bei Raumtemperatur eine längere Lagerstabilität aufweisen, was bedeutet, dass nach einer Lagerung von vier Tagen das Prepreg problemlos in das Laminat überführbar sein muss.

Werden solchermassen hergestellte Lamine in energieerzeugenden Anlagen eingesetzt, z.B. in Anlagen zur Erzeugung von Windenergie, wobei die Lamine Rotationsbewegungen und Scherkräften während ihres Einsatzes unterliegen, so ist ein Mindestmass an Haftung zwischen den einzelnen Lagen, die das Laminat aufbauen, nötig. Ein Mass hierfür ist die sogenannte interlaminare Scherfestigkeit, auch kurz ILS-Wert genannt, die nach der ASTM-Norm (AST-M D 2344-84) bestimmt wird. Ein ILS-Wert von 50 MPa wird für solche Anwendungen als hinreichend betrachtet.

Es wurde nun gefunden, dass 1-(Imidazolyl-2-methyl)-2-naphthol zwar hervorragende Lagerstabilitäten bei Raumtemperatur in Prepregformulierungen ermöglicht, jedoch keine interlaminaren Scherfestigkeitswerte von 50 MPa. Der maximal erreichbare Wert liegt bei 22 MPa, unabhängig davon, ob man bei 60°C vier Stunden, bei 75°C vier Stunden, oder acht Stunden bei 75°C oder 30 Minuten bei 140°C härtet. Der Grund hierfür ist in einer verminderten Reaktivität des Beschleunigers im betrachteten Temperaturbereich von 60°C bis 140°C zu suchen.

Es wurde nun überraschenderweise weiterhin gefunden, dass bestimmte Zusammensetzungen von 1-Imidazolyl-2-methyl-substituierten-2-naphthol-Verbindungen mit Phenolen ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das eine vorteilhafte Verwendung als Beschleuniger für Epoxidharzsysteme insbesondere beim „Wet Lay up“- und anderen Imprägnierverfahren ermöglicht.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend als Komponente A) eine 1-Imidazolylmethyl-substituierte-2-naphthol-Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei

R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander

H; C_{1-17} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{6-10} Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkinyl;

aromatics oder aliphatics C_{3-12} Acyl; oder

C_{3-12} Alkyl oder C_{6-10} Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeuten; oder

R_1 C_{3-12} Alkyl substituiert mit OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeutet; oder

R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander C_{1-17} Alkoxy bedeuten;

R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , und R_9 jeweils unabhängig voneinander

H; C_{1-17} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{6-10} Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkinyl; C_{1-12} Alkoxy; oder OH bedeuten; und

als Komponente B) ein Phenol, das bei Raumtemperatur ($RT= 15$ bis $35^{\circ}C$) flüssig ist, wobei das Gewichtsverhältnis (Gew.-%) von Komponente A) zu Komponente B) zwischen 10:90 bis 80:20, vorzugsweise zwischen 20:80 und 70:30, insbesondere bevorzugt zwischen 25:75 und 50:50, beträgt.

Als Komponente A) werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen die Reste R₂ bis R₉ eine Wasserstoffatom bedeuten, und der Rest R₁ C₁₋₄Alkyl (Methyl, Ethyl, n,i-Propyl, n,i,t-Butyl), oder Phenyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen, bedeutet.

Als Komponente B) werden bevorzugt 1,4-n-Pentyl-, -n-Hexyl-, -n-Heptyl-, -n-Octyl-, -n-Nonyl-, und -n-Decylphenol und insbesondere bevorzugt ein O,O'-Diallyl-Bisphenol A verwendet.

Der Anteil an Naphtholderivat sollte bevorzugt mindestens 20% Gew.-% in der Zusammensetzung der Komponenten A) und B), betragen, um deutliche Absenkungen des Glasübergangsbereiches der ausgehärteten Formulierung durch das Phenol zu vermeiden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird zunächst ein 1-Imidazolylmethyl-substituiertes-2-naphthol hergestellt wie z.B. in der EP 0 761 709A beschrieben. Dann legt man zweckmässigerweise das gewünschte Phenol (Komponente B) vor und gibt das Naphthol hinzu, und röhrt das Gemisch bei erhöhter Temperatur von z.B. 160°C innig über vier bis 6 Stunden. Man erhält je nach Wahl der Komponenten und des gewählten Mischungsverhältnisses viskose bis hochviskose Flüssigkeiten oder Feststoffe. Die Natur der erhaltenen Zusammensetzung lässt sich auch als feste Lösung des Naphthols im Phenol beschreiben. Wird den Naphtholen wenigstens etwa 20 Gew.-% eines Phenols zugesetzt, so verändert sich das Eigenschaftsprofil des derartig „modifizierten“ Naphthols bereits so deutlich, das derartige Zusammensetzungen ein für die vorteilhafte Verwendung in Prepregs genügendes Eigenschaftsprofil aufweisen. Als besonders vorteilhaft haben sich Zusammensetzungen herausgestellt, die einen leichten bis deutlichen Überschuss (in Gew.-%) an Phenol aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich wie eingangs erwähnt als Beschleuniger für härbare Epoxidharzsysteme.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher härbare Epoxidharzzusammensetzungen enthaltend

- a) ein Epoxidharz, dessen Epoxidgehalt 0,1 bis 11, vorzugsweise 0,1 bis 2,2, Epoxidäquivalente/Kg aufweist,
- b) eine Zusammensetzung enthaltend als Komponente A) eine 1-Imidazolylmethyl-substituierte-2-naphthol-Verbindung der o.g. allgemeinen Formel (I), und als Komponente B) ein Phenol, das bei Raumtemperatur (RT= 15 bis 35°C) flüssig ist, wie beispielsweise

n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decylphenol, insbesondere ein O,O'-Diallyl-Bisphenol A, wobei das Gewichtsverhältnis (Gew.-%) von Komponente A) zu Komponente B) zwischen 10:90 bis 80:20, vorzugsweise zwischen 20:80 und 70:30, insbesondere bevorzugt zwischen 25:75 und 50:50, beträgt,

- c) ein Härter für das Epoxidharz, und optional
- d) ein in der Epoxidharztechnik üblicher Zusatzstoff.

Als Komponente (a) sind im Prinzip alle Epoxidharze geeignet.

Geeignet sind z.B. Di- oder Polyglycidylether von cycloaliphatischen Polyolen, wie 2,2-Bis(4'-hydroxycyclohexyl)propan, Di- oder Polyglycidylether von mehrwertigen Phenolen, wie Resorcin, Bis(4'-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol-F), 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(4'-hydroxy-3',5'-dibromphenyl)propan, 1,1,2,2-Tetrakis(4'-hydroxyphenyl)ethan, oder Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd, wie Phenol-Novolake und Kresol-Novolake; ferner Di- oder Poly(β -methylglycidyl)ether der oben angeführte Polyalkohole und Polyphenole; Polyglycidylester und Poly(β -methylglycidyl)ester von mehrwertigen Carbonsäuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure und Hexahydrophthalsäure; Glycidylderivate von Aminophenolen, wie z.B. Triglycidyl-p-aminophenol; N-Glycidylderivate von Aminen, Amiden und heterocyclischen Stickstoffbasen, wie N,N-Diglycidylanilin, N,N-Diglycidyltoluidin, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis(4-amino-phenyl)methan, Triglycidylisocyanurat, N,N-Diglycidyl-N,N'-ethylenharnstoff, N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, N,N'-Diglycidyl-5-isopropylhydantoin, N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethyl-6-isopropyl-5,6-dihydouracil; multifunktionelle Epoxidharze, wie die in EP-A 205 409 und EP-A 204659 beschriebenen 2,6-disubstituierten 4-Epoxypropylphenylglycidylether und deren Addukte; mit je zwei Glycidyloxy- und 2,3-Epoxypropylgruppen substituierte Bisphenole, wie z.B. das in der GB 828364 beschriebene 2,2-Bis(3'-epoxypropyl-4'-epoxypropylphenyl)propan; Glycidylderivate von Tetramethylol-substituierten Cyclohexanolen, Cyclohexanonen, Cyclopentanolen und Cyclopentanonen, wie die in der US 4,549,008 beschriebenen Verbindungen; Glycidyloxy-sustituierte Benzophenone und Glycidyloxydiketone, wie die in der US 4,649, 181 beschriebenen Verbindungen.

Im allgemeinen können in den erfindungsgemäßen Formulierungen auch Gemische von zwei oder mehreren Epoxidharzen als Komponenten verwendet werden.

Als Epoxidharze eignen sich vorzugsweise Glycidylether wie Bisphenol-A oder -F, Glycidylester; N- und N,O-Glycidylderivate von aromatischen oder heterocyclischen Verbindungen,

sowie cycloaliphatische Glycidylverbindungen. Bevorzugt weisen sie eine Funktionalität von 0,1 bis 2,2 Epoxidäquivalente/Kg auf.

Als Härter, respektive Komponente (c), können im Prinzip alle in der Epoxidharzchemie üblichen Härter eingesetzt werden, wie z.B. Amine, Dicyandiamid, Cyanoguanidine, Melamine, Novolake, Kresol-Novolake, Polyole und Anhydride.

Als Härter werden bevorzugt Amine und Polyamine, z.B. vom Typ Jeffamin, und andere eingesetzt. Genannt seien z.B. o-, m-, und p-Phenyldiamin; Diaminotoluole, wie, 2,4-Diaminotoluol, 1,4-Diamino-2-methoxybenzol, 2,5-Diaminoylol, 1,3-Diamino-4-chlorbenzol, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylthioether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Diaminobenzophenon, 1,8- oder 1,5-Diaminonaphthalin, 2,6-Diaminopyridin, 1,4-Piperazin, 2,4-Diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-s-triazin, Di-, Tri-, Tetra, Hexa-, Hepta-, Octa-, und Decamethylendiamin, 3-Methyl-heptamethylen-1,6-diamin, 3-Methoxyhexamethyldiamin, 2,11-Diaminododecan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 1,2-Bis(3-aminopropoxy)ethan, N,N'-Dimethylethylendiamin, N,N'-Dimethyl-1,6-diaminohexan sowie die Diamine der Formeln

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ und $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,4-Bis(2-methyl-4-aminopentyl)benzol, 1,4-Bis(aminomethyl)benzol.

Weiterhin geeignete Amine sind carbocyclisch-aromatische Diamine, insbesondere substituierte zweikernige Diamine, wie beispielsweise Bis(3,5-diisopropyl-4-aminophenyl)methan, Bis(2-chlor-3,5-diethyl-4-aminophenyl)methan, Bis(3-ethyl-4-amino-5-sek.-butylphenyl)methan, Bis(2-chlor-3,5-diethyl-4-aminophenyl)methan und Bis(3,5-diethyl-4-aminophenyl)methan.

Ausserdem geeignet sind Propan-1,3-diamin, m-Xylo-diamin, Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin-(isophorondiamin), Polyaminoamide, z.B. solche, die aus aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten Fettsäuren bestehen; Polyphenole, wie Resorcinol, Hydrochinon, Bisphenol A und Phenol/Aldehyd-Harze, sowie Polythiole wie z.B. „Thiokolle“.

Insbesondere bevorzugt sind Di- oder Polyamine, aminoterminierte Polyalkylenglycole (z.B: Jeffamine, hier Jeffamin D 230, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide, insbesondere Di- oder Copolymeren von Propylenglycol und Ethylenglycol, aminoterminierte Polybutadiene mit Molekulargewichten im Bereich von ca. 150 und 5000, insbesondere zwischen 200 und 600.

Als optionale Komponente d) können die in der Epoxidharztechnik üblichen Zusatzstoffe eingesetzt werden. Hierunter werden die gebräuchlichen Hilfs- und Zusatzstoffe verstanden, wie sie der Fachmann in Bezug auf die jeweilige Anwendung kennt und einsetzt. Dies sind z.B. organische und anorganische Füllstoffe und Pigmente, Trennmittel, viskositätsbeeinflussende Additive.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen können die erfindungsgemäßen Beschleuniger vorgängig im Härter, bei in der Regel erhöhten Temperaturen, gelöst werden, z.B. bei Verwendung eines Jeffamins bei ca. 80°C. Derartige Lösungen lässt man auf 40°C abkühlen und vermischt sie dann mit dem Epoxidharz. Diese Mischungen lassen sich dann unmittelbar als Imprägnier-Lösungen einsetzen. Eine andere Möglichkeit besteht darin die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorgängig im Epoxidharz homogen zu dispergieren, z.B. mittels geeigneter Rührer, wie Ultra Thurrax oder einem Drei-Walzen Stuhl.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden zweckmäßig in 5 bis 40 Gewichtsteilen, bevorzugt in 5 bis 30 Gewichtsteilen, bezogen auf die gesamte Formulierung aus Epoxidharz, Härter, Beschleuniger und ggf. Zusatzstoffen, verwendet. Insbesondere zweckmäßig ist die Verwendung von 5 bis 20 Gewichtsteilen. Die Härter werden in den üblichen Mengen eingesetzt, die daher so bemessen sind, dass im Mittel auf eine Epoxidgruppe 0,5 bis 1,5, bevorzugt 0,8 bis 1,2 funktionelle Gruppen des Härters kommen. Hilfs- und Zusatzstoffe können prinzipiell in weiten Mengenbereichen eingesetzt werden, solange dies ohne signifikanten Viskositätsanstieg der gewünschten Zusammensetzungen möglich ist.

Prepregs, die derartige erfindungsgemäße Beschleunigersysteme enthalten, die Fähigkeit auf, einen ILS-Wert von 50 MPa zu liefern, selbst dann, wenn das Prepreg sieben Tage bei Raumtemperatur gelagert wurde und keinen Fluss mehr aufweisen sollte. Diese Eigenschaft machen sie besonders interessant zur Herstellung von vorgeformten Prepregs, die über einen Pressprozess zur Entfernung eingeschlossener Luft weitgehend auf die Endmasse bei Raumtemperatur gebracht werden und zu einem späteren Zeitpunkt, z.B. eine Woche später, in einem weiteren Härtungschnitt in das Laminat umgewandelt werden. Daher sind die erfindungsgemäßen Beschleuniger insbesondere geeignet zur Verwendung in Epoxidharzformulierungen, die als Pressmassen, Sinterpulver, Enkapsuliersysteme, Giessharze und zur Herstellung von Prepregs und Laminaten nach dem „Wet Lay up“- und Injektionsverfahren eingesetzt werden, insbesondere zur Herstellung grossflächiger Bauteile wie z. B. Windmühlenflügel.

Versuchsteil

a) Herstellung einer Zusammensetzung aus Naphthol- und Phenolkomponente

In einen Gefäss lege man die Phenolkomponente vor und versetze mit der Naphtholkomponente. Die verwendeten Mengen sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen. Die Mischungen werden bei 160°C während 4 Stunden gerührt. Es resultieren viskose bis hochviskose Flüssigkeiten von dunklerot bis schwarzer Farbe bzw. Feststoffe.

Tabelle 1:

Versuch	1	2	3	4
Naphthol ¹⁾ [Gew.-%]	10	30	50	70
Phenol ²⁾ [Gew.-%]	90	70	50	30
Zustand	Flüssig	Flüssig	Fest	Fest
Viscosität $\eta_{60^\circ\text{C}}$ [Pa·s]	ng ³⁾	28	6000	Nm ³⁾

¹⁾ 1-Imidazolymethyl-2 naphthol der Vantico AG);

²⁾ Diallylbisphenol-A (der Vantico AG);

³⁾ ng = nicht gemessen, nm= nicht messbar bei 60°C, Viskosität bestimmt mit Rheometrics RD2 mit einer Platte/Platte Anordnung

b) Verwendungsbeispiele der erfindungsgemäßen Beschleunigerformulierungen

Die Produkte aus dem o.g. Versuchsteilen a) werden bei Temperaturen zwischen 60°C und 80°C in den Aminhärter (hier Jeffamine® D-230) eingelöst. Es resultieren dunkelbraune klare Lösungen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man diese Lösung der berechneten Menge Epoxidharz zu. Siehe im Einzelnen hierzu die nachfolgende Tabelle 2:

Tabelle 2

Versuch	Vergleich	5
Zusammensetzung:		
LY 556 ¹⁾	100	100
Amin ²⁾	10	10
Beschleuniger ³⁾	10	
V2 ⁴⁾		11.7
Prepregs und Lamine:		
Herstellung ⁵⁾	4	4
Pre-Preg ⁶⁾	12	12
Harzgehalt ⁷⁾	40-42	40-42
Lagerung ⁸⁾	RT	RT
ILS-Wert a)		
F_{max} [N] ⁹⁾	601+/-38	562+/-31
Σ_{max} [MPa] ¹⁰⁾	22.6+/-1.4	14.1+/-0.7
ILS-Wert b)		
F_{max} [N]	426+/-37	10501+/-40
Σ_{max} [MPa]	16.0+/-1.4	52.4+/-1.5
ILS-Wert c)		
F_{max} [N]	400+/-33	1096+/-51
Σ_{max} [MPa]	16.0+/-1.3	42.0+/-2.0
ILS-Wert d)		
F_{max} [N]	Nm	1256 +/-22
σ_{max} [MPa]	Nm	46.2 +/-1.1

¹⁾ Araldite LY 556

Bisphenol-A Harz (Vantico AG)

²⁾ Amin

Jeffamin D-230

³⁾ Beschleuniger

1-Imidazolylmethyl-2-naphthol (Vantico AG)

⁴⁾ V2

Versuch 2 (siehe Tabelle 2)

⁵⁾ Herstellung

Herstellung der Pre-pregs und Lamine nach Anzahl Tagen

⁶⁾ Pre-preg

Anzahl der Lagen = 12

⁷⁾ Harzgehalt

Harzgehalt in Prozent nach dem Verpressen der Lamine

⁸⁾ Lagerung

Bei 20°C bis 25°C = RT

⁹⁾ F_{max}

Höchstkraft (breaking load) gemäss ASTM D 2344

¹⁰⁾ σ_{max}

Scherfestigkeit (shear strength) gemäss ASTM D 2344

ILS-Wert a)

Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 30 min bei 140°C

ILS-Wert b)

Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 4 h bei 75°C

ILS-Wert c)

Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 8 h bei 75°C

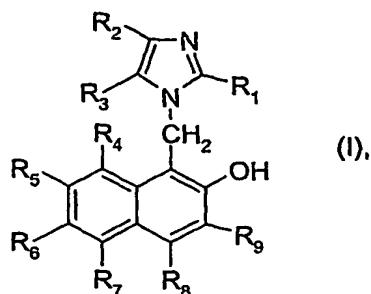
ILS-Wert d)

Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 4 h bei 60°C

Überraschend sind die sehr guten interlaminaren Scherfestigkeiten, die mit den erfundungsgemässen Beschleunigern im unteren Temperaturbereich (60°C-75°C / 4 Stunden) erzielt werden können. Die gefundenen Werte liegen wesentlich höher als beim Vergleichssystem.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend als Komponente A) eine 1-Imidazolylmethyl-substituierte-2-naphthol-Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei

R₁, R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander

H; C₁₋₁₇Alkyl; C₃₋₁₂Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₄₋₂₀Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₆₋₁₀Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₇₋₁₅Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₃₋₁₇Alkenyl; C₃₋₁₂Alkinyl; aromatisches oder aliphatisches C₃₋₁₂Acyl; oder C₃₋₁₂Alkyl oder C₆₋₁₀Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C₁₋₁₀Alkoxy bedeuten; oder R₁ C₃₋₁₂Alkyl substituiert mit OH, oder C₁₋₁₀Alkoxy bedeutet; oder R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander C₁₋₁₇Alkoxy bedeuten;

R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, und R₉ jeweils unabhängig voneinander

H; C₁₋₁₇Alkyl; C₃₋₁₂Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₄₋₂₀Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₆₋₁₀Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₇₋₁₅Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₃₋₁₇Alkenyl; C₃₋₁₂Alkinyl; C₁₋₁₂Alkoxy; oder OH bedeuten; und

als Komponente B) ein Phenol, das bei Raumtemperatur flüssig ist, wobei das Gewichtsverhältnis (Gew.-%) von Komponente A) zu Komponente B) zwischen 10:90 bis 80:20.

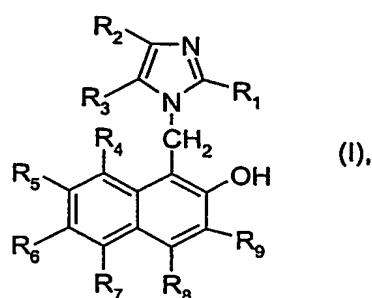
2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), bei der die Reste R₂ bis R₉ eine Wasserstoffatom bedeuten, und der Rest R₁ C₁₋₄Alkyl, oder Phenyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen, bedeutet.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) 1,4-n-Pentyl-, -n-Hexyl-, -n-Heptyl-, -n-Oktyl-, -n-Nonyl-, -n-Decylphenol oder O,O'-Diallyl-Bisphenol A verwendet wird.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis (Gew.-%) von Komponente A) zu Komponente B) zwischen 20:80 und 70:30, insbesondere bevorzugt zwischen 25:75 und 50:50 beträgt.
5. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 als Beschleuniger in Epoxidharzzusammensetzungen.
6. Härtbare Zusammensetzung enthaltend
 - a) ein Epoxidharz, dessen Epoxidegehalt 0,1 bis 11 Epoxidäquivalente/Kg aufweist,
 - b) 5 bis 40 Gewichtsteile, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung der Komponenten a) bis d), einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1,
 - c) ein Härter für das Epoxidharz, so bemessen, dass auf eine Epoxidgruppe 0,5 bis 1,5 funktionelle Gruppen des Härters kommen, und optional
 - d) ein in der Epoxidharztechnik üblicher Zusatzstoff.
7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter ausgewählt ist aus Di- oder Polyaminen, aminoterminierte Poyalkylenglycolen, aminoterminierte Polybutadiene mit Molekulargewichten im Bereich von ca. 150 und 5000.
8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxidharz ein Glycidylether, Glycidylester, N- oder N,O-Glycidyllderivat einer aromatischen oder heterocyclischen Verbindung, oder eine cycloaliphatische Glycidylverbindung ist.
9. Verwendung einer härtbaren Zusammensetzung gemäss Anspruch 6 als Pressmasse, Sinterpulver, Enkapsuliersystem, Giessharz, zur Herstellung von Prepregs und Laminaten unter Anwendung von Imprägnierverfahren oder Injektionsverfahren, zur Herstellung von Bauteilen, insbesondere grossflächiger Bauteile, z. B. Windmühlenflügel.

Zusammenfassung

Zusammensetzung, enthaltend als Komponente A) eine 1-Imidazolylmethyl-substituierte-2-naphthol-Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei

R₁, R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander

H; C₁₋₁₇Alkyl; C₃₋₁₂Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₄₋₂₀Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₆₋₁₀Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₇₋₁₅Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₃₋₁₇Alkenyl; C₃₋₁₂Alkinyl; aromatisches oder aliphatisches C₃₋₁₂Acyl; oder C₃₋₁₂Alkyl oder C₆₋₁₀Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C₁₋₁₀Alkoxy bedeuten; oder R₁ C₃₋₁₂Alkyl substituiert mit OH, oder C₁₋₁₀Alkoxy bedeutet; oder R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander C₁₋₁₇Alkoxy bedeuten;

R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, und R₉ jeweils unabhängig voneinander

H; C₁₋₁₇Alkyl; C₃₋₁₂Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₄₋₂₀Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₆₋₁₀Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₇₋₁₅Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₃₋₁₇Alkenyl; C₃₋₁₂Alkinyl; C₁₋₁₂Alkoxy; oder OH bedeuten; und

als Komponente B) ein Phenol, das bei Raumtemperatur flüssig ist, wobei das Gewichtsverhältnis (Gew.-%) von Komponente A) zu Komponente B) zwischen 10:90 bis 80:20,

als Beschleuniger für härtbare Epoxidharzzusammensetzungen die als Pressmasse, Sinterpulver, Enkapsuliersystem, Giessharz verwendet werden, oder zur Herstellung von Prepregs und Laminaten mit sehr guten interlaminaren Scherfestigkeitswerten unter Anwendung von Imprägnierverfahren oder Injektionsverfahren, zur Herstellung von Bauteilen, insbesondere grossflächiger Bauteile, z. B. Windmühlenflügel.